

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-145659

(P2002-145659A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 4 B 35/46

識別記号

F I

C 0 4 B 35/46

テマコード\* (参考)

B 4 G 0 3 1

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-340789 (P2000-340789)

(22) 出願日 平成12年11月8日 (2000.11.8)

(71) 出願人 592193753

福田 勉

兵庫県加古川市上荘町国包785番地の1

(71) 出願人 595044029

福田 匡洋

兵庫県神戸市垂水区高丸7丁目3番3-326号

(71) 出願人 599147115

福田 匡晃

大阪府堺市陶器北1002-1-222

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外8名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 熱膨張係数が小さく耐食性が良好であるというチタン酸アルミニウム焼結体の本来の特性を維持しつつ、機械的強度を向上させ、且つ高温下においても安定に使用可能なチタン酸アルミニウム系焼結体を提供する。

【解決手段】  $TiO_2$  と  $Al_2O_3$  を前者：後者（重量比）＝40：60～60：40の割合で含む混合物100重量部に対して、化学式： $(Na_xK_{1-x})AlSi_3O_8$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) で表されるアルカリ長石を1～15重量部配合してなる原料混合物から形成された成形体を、1400～1700℃で焼成することを特徴とするチタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $TiO_2$  と  $Al_2O_3$  を前者：後者（重量比）＝40：60～60：40 の割合で含む混合物 100 重量部に対して、化学式： $(Na_xK_{1-x})AlSi_3O_8$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) で表されるアルカリ長石を 1～15 重量部配合してなる原料混合物から形成された成形体を、1400～1700℃で焼成することを特徴とするチタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法。

【請求項 2】 成形体の焼成を還元性雰囲気中で行うことを特徴とする請求項 1 に記載のチタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法。

【請求項 3】 化学式： $(Na_xK_{1-x})AlSi_3O_8$  において、 $0.1 \leq x \leq 1$  の範囲のアルカリ長石を用いる請求項 1 又は 2 に記載のチタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかの方法で得られるチタン酸アルミニウム焼結体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、チタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 チタン酸アルミニウム焼結体は、熱膨張係数が小さく、耐食性に優れた焼結体であり、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、鋳鉄などの熔湯用の容器、取り鍋、トコなどの材料として使用した場合に、耐スラグ湿潤性、耐食性、耐スポーリング性等について優れた特性を発揮する耐熱材料として知られている。しかしながら、チタン酸アルミニウム焼結体は、焼結体を構成する結晶粒が異方性であるために、熱膨張に伴って結晶粒子界面に応力によるズレが生じ易く、微小クラックや空隙が進行して、機械的強度が低下し易いという欠点がある。

【0003】 このため、従来のチタン酸アルミニウム焼結体は、強度が不十分であり、特に、高温下において負荷がかかる用途に用いる場合には、十分な耐用性を発揮することができない。

【0004】 また、チタン酸アルミニウムは、1280℃以下では不安定であり、800～1280℃程度的高温下で使用すると  $TiO_2$  と  $Al_2O_3$  に分解し易く、この温度域では継続使用することが難しい。

【0005】 チタン酸アルミニウムの焼結性を向上させて熱分解を抑制するために、二酸化珪素等の添加剤を原料に加えて焼成することが行われているが、この場合には、得られる焼結体の耐火度が低下し易く、1400℃程度以上の高温で使用可能な耐火度と機械的強度を併せ持ったチタン酸アルミニウム焼結体を得ることはできない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の主な目的は、

熱膨張係数が小さく耐食性が良好であるというチタン酸アルミニウム焼結体の本来の特性を維持しつつ、機械的強度を向上させ、且つ高温下においても安定に使用可能なチタン酸アルミニウム系焼結体を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記した如き課題に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、二酸化チタンとアルミナからなる原料粉末を焼結させてチタン酸アルミニウム焼結体を得る際に、特定のアルカリ長石を原料粉末中に存在させることによって、Si 原子がチタン酸アルミニウム結晶中に固溶して結晶粒の成長が抑制されて緻密な焼結体となり、得られた焼結体は、機械的強度と低膨張率を兼備し、更に、耐分解性、耐火度等にも優れたものとなることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0008】 即ち、本発明は、下記のチタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法を提供するものである。

1.  $TiO_2$  と  $Al_2O_3$  を前者：後者（重量比）＝40：60～60：40 の割合で含む混合物 100 重量部に対して、化学式： $(Na_xK_{1-x})AlSi_3O_8$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) で表されるアルカリ長石を 1～15 重量部配合してなる原料混合物から形成された成形体を、1400～1700℃で焼成することを特徴とするチタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法。

2. 成形体の焼成を還元性雰囲気中で行うことを特徴とする請求項 1 に記載のチタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法。

3. 化学式： $(Na_xK_{1-x})AlSi_3O_8$  において、 $0.1 \leq x \leq 1$  の範囲のアルカリ長石を用いる上記項 1 又は 2 に記載のチタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法。

4. 上記項 1～3 のいずれかの方法で得られるチタン酸アルミニウム焼結体。

【0009】

【発明の実施の形態】 本発明のチタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法は、 $TiO_2$  と  $Al_2O_3$  を含む混合物に、化学式： $(Na_xK_{1-x})AlSi_3O_8$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) で表されるアルカリ長石を添加したものを原料として用い、これから形成された成形体を、1400～1700℃で焼成する方法である。

【0010】 原料として用いる  $TiO_2$  及び  $Al_2O_3$  としては、焼成によりチタン酸アルミニウムを合成できる成分であれば特に限定はなく、通常、アルミナセラミックス、チタニアセラミックス、チタン酸アルミニウムセラミックス等の各種セラミックスの原料として用いられているものの内から適宜選択して用いればよい。特に、 $TiO_2$  としてアナターゼ型  $TiO_2$  を用い、 $Al_2O_3$  として易焼結アルミナ  $\alpha$  型を用いる場合には、両成分の反応性が良好であり、短時間に高収率でチタン酸アルミニ

ウムを形成できる。

【0011】 $TiO_2$ と $Al_2O_3$ の混合割合は、 $TiO_2:Al_2O_3$ （重量比）＝40：60～60：40程度の範囲とすれば良く、 $TiO_2:Al_2O_3$ （重量比）＝40：60～45：55程度の範囲とすることが好ましい。

【0012】添加剤として用いるアルカリ長石は、化学式： $(Na_xK_{1-x})AlSi_3O_8$ で表されるものであり、式中xは、 $0 \leq x \leq 1$ である。特に、上記した化学式において、 $0.1 \leq x \leq 1$ の範囲が好ましく、 $0.15 \leq x \leq 0.85$ の範囲がより好ましい。この様な範囲のx値を有するアルカリ長石は、融点が低く、チタン酸アルミニウムの焼結促進に特に有効である。

【0013】アルカリ長石の使用量は、 $TiO_2$ と $Al_2O_3$ の合計量100重量部に対して、1～15重量部程度とすればよく、4～10重量部程度とすることが好ましい。

【0014】本発明の方法によれば、 $TiO_2$ と $Al_2O_3$ を含む混合物に、上記した特定のアルカリ長石を添加剤として配合し、この混合物を所定の形状に成形し、焼成することによって、チタン酸アルミニウムの粒成長が抑制されて緻密な焼結体を得ることができる。この理由は、焼成によってチタン酸アルミニウムが形成される際に、アルカリ長石中のSiが結晶格子に固溶してAlと置換し、SiはAlよりイオン半径が小さいために周囲の酸素原子との結合距離が短くなり、その結果、結晶が緻密化されることによるものと考えられる。

【0015】 $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 及びアルカリ長石を含む原料混合物は、十分に混合し、適当な粒径に粉碎した後、所定の形状に成形すれば良い。

【0016】原料混合物の混合・粉碎方法については、特に限定的ではなく常法に従えば良く、例えば、ボールミル、媒体攪拌ミル等を用いて混合・粉碎を行えばよい。

【0017】原料混合物の粉碎の程度については、特に限定はないが、通常、 $1\mu m$ 程度以下に粉碎すればよい。

【0018】原料混合物には、更に、必要に応じて、成形助剤を配合することができる。成形助剤としては、成形方法に応じて、従来から使用されている公知の成分を用いればよい。

【0019】この様な成形助剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、マイクロワックスエマルジョン、カルボキシメチルセルロース等のバインダー、ステアリン酸エマルジョン等の離型剤、n-オクチルアルコール、オクチルフェノキシエタノール等の消泡剤、ジエチルアミン、トリエチルアミン等の解膠剤等を用いることができる。

【0020】これらの成形助剤の使用量についても特に限定的ではなく、成形方法に応じて従来と同様の配合量

範囲から適宜選択すればよい。例えば、鑄込み成形用の成形助剤としては、 $TiO_2$ 及び $Al_2O_3$ の合計量100重量部に対して、バインダーを0.4～0.6重量部程度、解膠剤0.5～1.5重量部程度、離型剤（固形分量）を0.2～0.7重量部程度、消泡剤を0.03～0.1重量部程度用いることができる。

【0021】原料混合物の成形方法についても特に限定はなく、例えば、プレス成形、シート成形、鑄込み成形、押し出し成形、射出成形、CIP成形等の公知の成形方法を適宜採用すればよい。

【0022】焼成温度については、 $1400 \sim 1700^\circ C$ 程度、好ましくは $1550 \sim 1650^\circ C$ 程度とすればよい。焼成雰囲気については特に限定はなく、通常採用されている空気中等の含酸素雰囲気、還元性雰囲気、不活性雰囲気の何れでも良い。特に、水素雰囲気、一酸化炭素雰囲気、天然ガス雰囲気、LPG雰囲気等の還元性雰囲気中で焼成する場合には、緻密で高強度の焼結体が形成され易い点で有利である。

【0023】焼成時間については特に限定はなく、成形体の形状などに応じて、十分に焼結が進行するまで焼成すれば良く、通常は、上記した温度範囲に1～10時間程度維持すればよい。焼成の際の昇温速度及び降温速度についても、特に限定はなく、焼結体にクラックが入らないような条件を適宜設定すればよい。

【0024】本発明の方法によって得られる焼結体は、チタン酸アルミニウムの結晶格子にSiが固溶してAlと置換したチタン酸アルミニウム系焼結体であり、格子定数は、純粋なチタン酸アルミニウムと比べて小さい値を有する。その結果、得られる焼結体は、結晶構造が安定化して、結晶粒成長が抑制され、微細な結晶粒を有する焼結体となる。この様な結晶粒の成長が抑制された焼結体は、熱膨張による歪みを緩和するためにクラックを生じる必要が無く、緻密で高い機械的強度を有するものとなる。

【0025】本発明方法によって得られる焼結体は、このような優れた特徴を有するものであり、高い機械的強度と低熱膨張率を兼ね備え、しかも結晶構造が安定化されていることにより、優れた耐分解性と高い耐火度を有するものとなる。その結果、数百度から $1600^\circ C$ 程度の高温下においても、チタン酸アルミニウムの分解反応が抑制されて安定に使用でき、また、チタン酸アルミニウムの融点である $1860^\circ C$ を遙かに上回るSK40（ $1920^\circ C$ ）以上の耐火度を有するものとなる。また、本発明方法によって得られる焼結体は、熔融金属に対して極めて優れた非濡れ性及び耐食性を示し、その結果、流動する熔融金属に対してこれまでの材料では全く考えられない程の優れた耐エロージョン性を発揮できる。

【0026】本発明のチタン酸アルミニウム系焼結体は、上記した優れた特性を利用して、例えば、金属用ル

10

20

30

40

50

ツボ、ラドル、トコ等の高融点金属用容器、航空機用ジェットエンジン的高温部用部品、ジェットノズル、各種内燃機関のグロープラグ、シリンダー、ピストンヘッド等の高温部用部品、宇宙船等の外壁用断熱及び遮蔽板等の各種用途に用いることができ、更に、その低膨脹性を利用して、LSI 製造工程における印刷加工上の定盤等としても有効に利用できる。

【0027】

【発明の効果】本発明の製造方法によって得られるチタン酸アルミニウム系焼結体は、チタン酸アルミニウム本来の低膨脹率を維持した上で、高い機械的強度を有し、耐熱衝撃性も良好である。また、該チタン酸アルミニウム系焼結体は、JIS R 2204に規定される耐火度がSK40(1920℃)以上という非常に高い耐火度を示し、耐分解性も優れ、高温下でも安定に使用できる。

【0028】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0029】実施例1

アナターゼ型酸化チタン43.9重量%と易焼結アルミナα型56.1重量%からなる混合物100重量部に対\*

\*として、添加剤としての福島産アルカリ長石( $(\text{Na}_{0.33}\text{K}_{0.67})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ )4重量部、解膠剤としてのジエタノールアミン1.5重量部、バインダーとしてのポリビニルアルコール0.4重量部、及び水30重量部を添加して原料混合物を得た。この原料混合物をボールミルに入れて3時間攪拌した後、取り出したスラリーを50時間放置し、その後ルツボ型に casting、2時間後に取り出して、直径6cm、高さ8cmの円筒状の成形体を得た。

10 【0030】この成形体を24時間自然乾燥した後、乾燥機中で60℃以下の温度で含水率が1%以下になるまで乾燥した。

【0031】この成形体を乾燥機から取り出した後、13時間かけて1600℃まで昇温し、1600℃で2時間焼成した後、放冷した。焼成は、大気雰囲気中で行った。

【0032】得られた焼結体について、X線回折スペクトルから算出した格子定数を下記表1に示す。比較として純粋なチタン酸アルミニウムの格子定数についても記載する。

【0033】

【表1】

	格子定数 (Å)			真密度
	a	b	c	
実施例1の焼結体	9.423	9.626	3.586	3.713
チタン酸アルミニウム	9.429	9.636	3.590	3.704

【0034】以上の結果から明らかなように、本発明方法によって得られた焼結体は、全ての結晶軸で格子定数がチタン酸アルミニウムより小さく、Siが置換固溶していることが確認できた。

【0035】また、この焼結体と、純粋なチタン酸アル\*

※ミニウムについて、昇温速度20℃/分で熱膨張係数を測定した結果を下記表2に示し、降温速度20℃/分で熱膨張係数を測定した結果を下記表3に示す。

【0036】

【表2】

温度 ℃	熱膨張係数(%) (昇温)	
	実施例1の焼結体	チタン酸アルミニウム
30	0	0
80	-0.007	-0.005
130	-0.016	-0.011
180	-0.023	-0.019
230	-0.03	-0.027
280	-0.036	-0.034
330	-0.04	-0.04
380	-0.043	-0.044
430	-0.045	-0.048
480	-0.045	-0.049
530	-0.044	-0.048
580	-0.041	-0.046
630	-0.037	-0.042
680	-0.03	-0.037
730	-0.02	-0.032
780	-0.006	-0.028
830	0.008	-0.026
880	0.022	-0.023
930	0.039	-0.017
980	0.056	-0.012
1000	0.063	-0.011

【0037】

【表3】

温度 ℃	熱膨張係数(%) (降 温)	
	実施例1の焼結体	チタン酸アルミニウム
1000	0.019	-0.072
980	0.004	-0.085
930	-0.029	-0.112
880	-0.063	-0.131
830	-0.099	-0.146
780	-0.137	-0.159
730	-0.174	-0.173
680	-0.21	-0.187
630	-0.241	-0.192
580	-0.246	-0.184
530	-0.233	-0.17
480	-0.216	-0.155
430	-0.196	-0.138
380	-0.177	-0.121
330	-0.155	-0.101
280	-0.132	-0.081
230	-0.108	-0.06
180	-0.082	-0.037
130	-0.056	-0.011
80	-0.027	0.018
50	-0.003	0.038

【0038】以上の結果から明らかなように、上記した方法で得られる焼結体は、熱膨張係数が小さく、チタン酸アルミニウム本来の低膨脹性を維持したものであることが判る。

【0039】又、実施例1で得られた焼結体について、耐熱衝撃性試験として、1000℃の加熱状態の焼結体を0℃の氷水中に入れる急冷試験と、-25℃の焼結体を1500℃まで急速バーナー加熱する急速加熱試験を行ったところ、焼結体にクラックは発生せず、優れた耐熱衝撃性を示した。

#### 実施例2

実施例1で用いたものと同一の原料混合物をボールミルで3時間攪拌して得たスラリーを、120℃で4時間乾

燥した後、60MPaの成形圧で120mm×35mm×25mm（厚さ）又は120mm×35mm×20mm（厚さ）（熱間線膨張率測定用）の形状に成形した。

【0040】得られた成形体について、下記の焼成パターン1又は焼成パターン2で焼成した後、放冷してチタン酸アルミニウム系焼結体を得た。

#### 1. 焼成パターン1（1540℃焼成）

0 ~ 180℃	4時間
180 ~ 250℃	3時間
250 ~ 450℃	3時間
450℃	3時間保持
450 ~ 1540℃	6時間
1540℃	2時間保持

11

12

2. 焼成パターン2 (1600℃焼成)

\* 1600℃

2時間保持

0 ~ 180℃ 4時間

得られた各焼結体について、物性値の測定結果を下記表4に示す。

180~250℃ 3時間

【0041】

250~450℃ 3時間

【表4】

450℃ 3時間保持

450~1600℃ 6時間

\*

焼成温度 (℃)	1540	1600
焼成収縮率 (%)	-9.63	-9.55
見掛気孔率 (%)	7.3	5.5
吸水率 (%)	2.2	1.7
見掛比重	3.56	3.49
かさ比重	3.30	3.30
耐火度 (SK)	40以上	40以上
曲げ強さ (MPa)		
室温	10.56	8.72
熱間線熱膨張率 (%)		
500℃	-0.09	±0
750℃	-0.08	-0.02
1000℃	+0.04	+0.10

【0042】以上の結果から判るように、上記方法で得られた焼結体は、熱膨張率が小さく、高い耐火度を有し、且つ高強度であった。

※【0043】また、実施例2で得られた焼結体についても、実施例1と同様にして耐熱衝撃性試験を行ったところ、クラックは発生せず、優れた耐熱衝撃性を示した。

※30

フロントページの続き

(72) 発明者 福田 勉

兵庫県加古川市上荘町国包785番地の1

★

★ (72) 発明者 福田 匡洋

兵庫県神戸市垂水区高丸7丁目3番3-326号

(72) 発明者 福田 匡晃

大阪府堺市陶器北1002-1-222

40 Fターム(参考) 4G031 AA11 AA29 AA40 GA02